

# DEGRADACIÓN TÉRMICA EN NANOCOMPUESTOS DE POLIPROPILENO ISOTÁCTICO (iPP) CON NANOTUBOS DE CARBONO DE MÚLTIPLES PAREDES (MWCNT)

**Y. A. Aguirre-Figueroa<sup>1,2</sup>, M. G. Méndez-Padilla<sup>1</sup>; J. L. de la Peña-Solís<sup>1</sup>, C. E. Raudry-López<sup>1</sup>; C. A. Avila-Orta<sup>1\*</sup>**

<sup>1\*</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, Saltillo, Coahuila, 25253, México. [cavila@ciga.mx](mailto:cavila@ciga.mx)

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. Venustiano Carranza No. 2400, Saltillo, Coahuila, 25280, México.

En este estudio se determinó la degradación térmica de nanocompuestos de polipropileno isotáctico (iPP) con nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT). Se utilizaron iPPs con pesos moleculares entre 12 Kg/g-mol (iPP-12K) y 340 Kg/g-mol (iPP-340K) y MWCNT de 30 nm de diámetro con longitudes de 1-5  $\mu$ m. Se prepararon muestras con contenidos de MWCNT entre 0 y 6 % en peso. Los MWCNT fueron dispersados homogéneamente mediante un método de solución, seguido de la nanoestructuración mediante un proceso de cristalización no-isotérmica (-5 °C/min) a partir del estado fundido. Se determinó mediante DSC que la temperatura a la cual se lleva a cabo la nanoestructuración (temperatura de cristalización) se incrementa con el contenido de MWCNT. Esto llevó a concluir que las interacciones entre el polímero y los nanotubos son mayores al incrementar el contenido de nanotubos. Lo anterior fue relacionado con la obtención de una temperatura de inicio de degradación ( $T_{di}$ ), obtenida a partir de un análisis por TGA, más elevada para muestras nanoestructuradas. Por ejemplo, para una concentración de 6 % en peso de MWCNT en un iPP-340K, se logró un aumento de la  $T_{di}$  de más de 100 °C, respecto al polímero puro. Esto llevó a concluir que los MWCNT pueden utilizarse como agentes estabilizadores en polipropileno isotáctico.

## Introducción

Los nanotubos de carbono (Ijima, 1991) son de particular interés para la preparación de nanocompuestos con polímeros debido a que poseen un elevado índice de forma, así como un conjunto de propiedades estructurales, mecánicas y electrónicas sin precedente (Ajayan *et al.*, 1999). Por ejemplo, los nanotubos de carbono exhiben conductividad metálica, al mismo tiempo que presentan: estabilidad química y térmica; una muy elevada resistencia a la tensión y elasticidad; la habilidad de absorber moléculas de gas actuando como nanocapilares; solubilidad mediante el uso de agentes superficiales; y el potencial de ser funcionalizados químicamente. En este trabajo se tiene como objetivo determinar el efecto de la presencia de nanotubos de carbono con múltiples paredes (MWCNT) en las transformaciones tanto físicas (cristalización y fusión) como químicas (degradación) inducidas por cambios de temperatura del polipropileno isotáctico (iPP). Esto con el fin de encontrar las rutas que proporcionen nanocompuestos con alta estabilidad térmica y química, las cuales dependen de la dispersión homogénea de los MWCNT en la matriz de iPP, así como de la interacción entre ambos componentes. Particularmente, se estudia el efecto del uso de radiación ultrasónica, peso molecular de iPP y concentración de MWCNT en la cristalización, fusión y degradación térmica de nanocompuestos de iPP/MWCNT.

## Parte Experimental

En este trabajo se utilizaron iPPs de Aldrich Chemical (USA) con pesos moleculares de 12K, 190K y 340Kg/g-mol, respectivamente. Los MWCNT fueron obtenidos de Nanolab Inc. (USA) con diámetro externo  $30 \pm 15$  nm, longitud de 1-5  $\mu$ m, y 95 % de pureza.

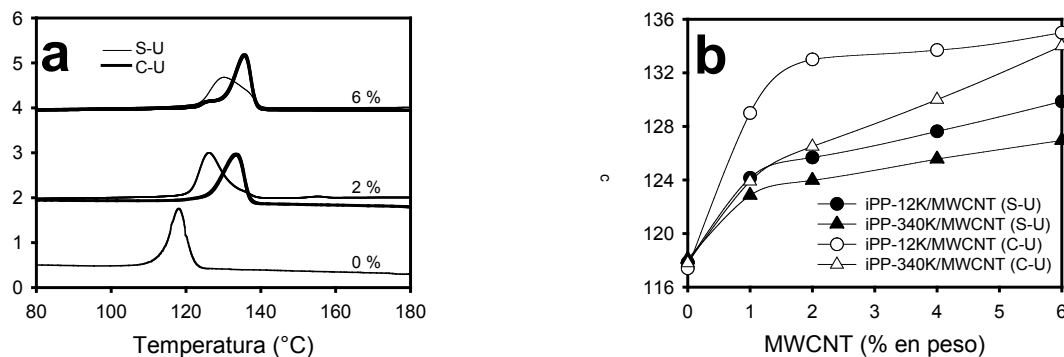
Los nanocompuestos de iPP/MWCNT se prepararon en dos etapas (Dávila-Rodríguez, 2005). La primer etapa consistió en la dispersión de los MWCNT en iPP, para lo cual se preparó una solución de iPP usando Xileno como solvente y, paralelamente, una solución de MWCNT en Xileno. En este último caso, los MWCNT fueron sometidos a radiación ultrasónica (C-U), usando una fuente Cole-Palmer CP-750 con una potencia de 750 W y una amplitud fija de 30 %, previo a su vertido en la solución de iPP/Xileno. Como referencia, también se prepararon soluciones de MWCNT/Xileno en donde no se aplicó radiación ultrasónica (S-U). La solución iPP/MWCNT/Xileno fue entonces sometida a una temperatura de 120 °C durante 10 min. Por último, el soluto (iPP/MWCNT) fue precipitado en Metanol frío y posteriormente fue filtrado y secado a vacío. En la segunda etapa, se llevó a cabo la nanoestructuración de iPP/MWCNT. En este caso, se prepararon pastillas con la mezcla de iPP/MWCNT, las cuales fueron fundidas a 190 °C durante 3 min y posteriormente cristalizadas no-isotérmicamente a una velocidad de -5 °C/min.

La cristalización no-isotérmica desde el estado fundido y el comportamiento durante la fusión de los nanocompuestos de iPP/MWCNT fueron estudiados mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), usando un DSC 2920 de TA Instruments bajo atmósfera inerte. La velocidad de enfriamiento/calentamiento fue de 5 °C/min. La degradación térmica de los nanocompuestos de iPP/MWCNT se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) usando un TGA Q500 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

## Resultados y Discusión

### *Cristalización No-Isotérmica de Nanocompuestos de iPP/MWCNT*

En la **Figura 1a** se muestran los termogramas correspondientes al enfriamiento de iPP-12K/MWCNT en muestras donde los MWCNT fueron dispersados con (C-U) y sin (S-U) ultrasonido. Se pudo determinar que la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) del iPP puro es de 117.7 °C, mientras que con la presencia de 2 y 6 % en peso de MWCNT C-U se puede observar un aumento a 133.0 y 135.2 °C respectivamente. Esto se debe a que los MWCNT actúan como agentes nucleantes para el iPP (Valentini *et al.*, 2003). Por otra parte, cuando los MWCNT no fueron dispersados con radiación ultrasónica (S-U), el incremento en la  $T_c$  es menor comparada con la del nanocompuesto de iPP/MWCNT (C-U). En la **Figura 1b** se presentan una gráfica representativa de la  $T_c$  como función del método de dispersión, el peso molecular del polímero y la concentración de nanotubos. En primer lugar, el uso de radiación ultrasónica como método para dispersar MWCNT da lugar a  $T_c$ 's mayores durante la nanoestructuración, a un peso molecular de iPP fijo y una concentración de MWCNT fija. En segundo lugar, el uso de un iPP con bajo peso molecular (12K) presenta mayores  $T_c$ 's, a una concentración de MWCNT fija para un mismo método de dispersión. Finalmente, la  $T_c$  se incrementa al aumentar la concentración de MWCNT, independientemente del método de dispersión y del peso molecular del iPP.

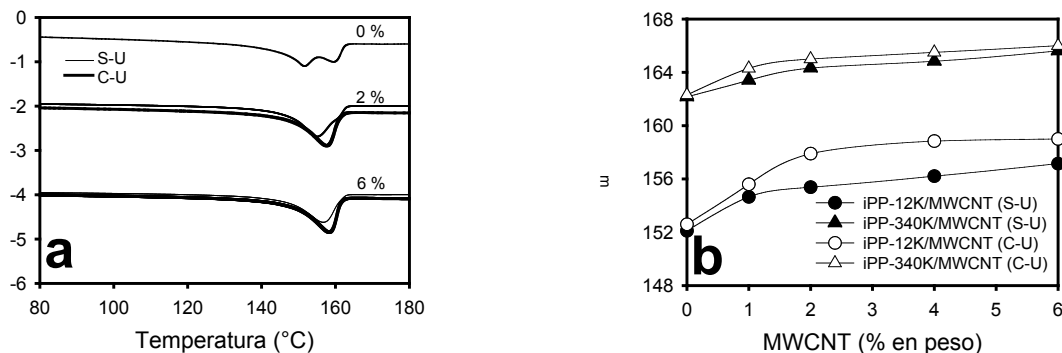


**Figura 1. (a)** Termogramas DSC durante la cristalización no-isotermica desde el estado fundido para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT. La velocidad de enfriamiento fue de 5 °C/min. **(b)** Temperaturas de cristalización para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT y iPP-340K/MWCNT con diferentes concentraciones de MWCNT.

### ***Fusión de Nanocompuestos de iPP/MWCNT***

El comportamiento en la fusión para iPP/MWCNT con diferente método de dispersión de los MWCNT (C-U y S-U) y concentración de MWCNT se presenta en la **Figura 2a** para iPP-12K. En la **Figura 2a**, el iPP-12K puro presenta dos endotermas de fusión, mientras que se observa una sola endoterma en la muestra con alto peso molecular (iPP-340K). Recientemente, se ha demostrado usando calorimetría de barrido diferencial con temperatura modulada (MT-DSC) (Avila-Orta *et al.*, 2005) que la endoterma de baja temperatura (I) en iPP-12K esta asociada con la fusión de cristales formados previamente al calentamiento, mientras que la endoterma de más alta temperatura fue asociada a la fusión de estructuras cristalinas formadas durante el calentamiento. Es decir, se presentó un fenómeno de fusión-recristalización-fusión. Sin embargo, solo se observa una endoterma de fusión para iPP-340K. Por lo que en este último caso se puede considerar que la endoterma observada se debe a la fusión de cristales no-isotérmicos.

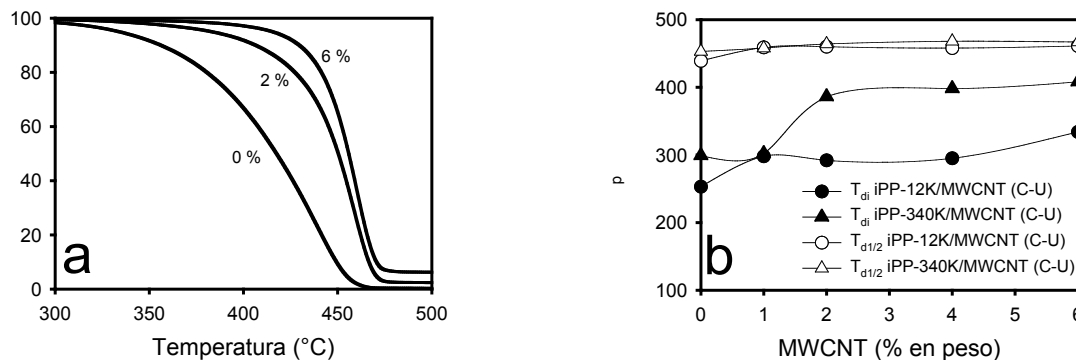
La temperatura de fusión, definida como la temperatura del pico de fusión de la endoterma I,  $T_m$ , para nanocompuestos de iPP/MWCNT como función del método de dispersión de MWCNT, del peso molecular de iPP y de la concentración de MWCNT se presentan en la **Figura 2b**. En nanocompuestos con iPP-12K se observa que la  $T_m$  es mayor para muestras que fueron sometidas a radiación ultrasónica, siendo esta diferencia mayor a concentraciones elevadas de MWCNT. Sin embargo, en muestras con iPP-340K las  $T_m$ 's son mayores para muestras que fueron sometidas a radiación ultrasónica pero solo a bajas concentraciones de MWCNT (< 2 %). A concentraciones mayores a 2 %, las  $T_m$ 's son independientes del uso de la radiación ultrasónica para dispersar a los nanotubos. Finalmente, la  $T_m$  es mayor en nanocompuestos que la observada en iPP puro y se incrementa al aumentar la concentración de MWCNT. Lo anterior permite concluir que el método de dispersión de los MWCNT (C-U y S-U), el peso molecular de iPP y la concentración de los MWCNT influyen en el comportamiento en la fusión del nanocompuesto. Los cambios más significativos se presentan en las muestras de bajo peso molecular (iPP-12K) con concentraciones de nanotubos mayores de 1 % y que han sido sometidas a radiación ultrasónica.



**Figura 2. (a)** Termogramas DSC durante la fusión para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT cristalizados no-isotérmicamente ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ). La velocidad de calentamiento fue de  $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . **(b)** Temperaturas de fusión para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT e iPP-340K/MWCNT con diferentes concentraciones de MWCNT cristalizados no-isotérmicamente.

### ***Degradación Térmica de Nanocompuestos de iPP/MWCNT***

Se analizaron muestras seleccionadas de nanocompuestos de iPP/MWCNT incluyendo muestras preparadas con y sin ultrasonido, con diferentes pesos moleculares y con diferente concentración de MWCNT. Los termogramas de TGA para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT cristalizados no-isotérmicamente ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ ), con MWCNT sometidos a radiación ultrasónica, se presentan en la **Figura 3a**. Aquí se puede observar cualitativamente que la degradación térmica correspondiente al iPP se presenta a temperaturas inferiores en comparación con la curvas de 2 y 6 % de MWCNT, esto independientemente del peso molecular y que, además, la degradación térmica de los nanocompuestos de iPP/MWCNT se incrementa con la concentración de MWCNT. Las curvas se presentan en orden ascendente y no se observa ningún traslapamiento entre ellas, probablemente debido a una buena dispersión de los MWCNT en la matriz polimérica. Sin embargo, este no fue el caso para muestras donde los MWCNT no fueron sometidos a radiación ultrasónica donde la degradación térmica no necesariamente se incrementa con la concentración de MWCNT, ya que el nanocompuesto con 6 % de MWCNT se degrada a temperaturas menores que la correspondiente a la de 2 %. Al analizar las temperaturas de degradación inicial ( $T_{di}$ ) y media ( $T_{d1/2}$ ) se puede comprobar que la presencia de MWCNT retarda la degradación (**Figura 3b**). La  $T_{di}$  para el iPP-12K puro es de  $253\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y se incrementa con el contenido de nanotubos hasta llegar a  $334\text{ }^{\circ}\text{C}$  para muestras con 6 % de MWCNT. Un efecto más significativo se observa para iPP-340K, ya que para iPP la  $T_{di}$  es de  $299\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que para muestras con contenido de 6 % de MWCNT es de  $408\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un incremento de  $109\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esto indica que tanto para bajos y altos pesos moleculares los MWCNT promueven el inicio de la degradación del polipropileno a temperaturas mayores. Por otra parte, el incremento en la  $T_{d1/2}$  fue moderado para muestras de bajo y alto peso molecular y no mayor a  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y no parece depender fuertemente del contenido de MWCNT. Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con los obtenidos por Kashiwagi *et al.* (2004). Estos autores propusieron que los MWCNT forman una capa protectora que reemite la radiación incidente a la fase gas lo cual disminuye el flujo de calor hacia las capas interiores de iPP. La capa protectora también puede impedir el paso de volátiles retardando la degradación térmica.



**Figura 3. (a)** Termogramas TGA para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT cristalizados no-isotérmicamente (-5 °C/min). La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. **(b)** Temperaturas de inicio ( $T_{di}$ ) y media ( $T_{d1/2}$ ) de degradación para nanocompuestos de iPP-12K/MWCNT e iPP-340K/MWCNT, cristalizados no-isotérmicamente, con diferentes concentraciones de MWCNT.

## Conclusiones

La temperatura de cristalización es siempre mayor cuando se usa radiación ultrasónica para dispersar los MWCNT. En iPP de bajo peso molecular se presentan las mayores temperaturas de cristalización, para un mismo método de dispersión a una concentración dada de MWCNT. Independientemente del peso molecular de iPP y del método de dispersión, un aumento en la concentración de MWCNT da lugar a un incremento en las temperaturas de cristalización. El comportamiento durante la fusión se analizó en términos de la temperatura de fusión de la primera endoterma, ya que se considera que la segunda endoterma se origina de un fenómeno de fusión-recristalización-fusión. Se concluyó que la temperatura de fusión es poco afectada por el método de dispersión de los MWCNT, el peso molecular y la concentración de MWCNT. Finalmente, se concluyó que el mejor método de dispersión es aquel en el cual los MWCNT son dispersados con radiación ultrasónica, ya que mejora de manera significativa el retardo en la degradación térmica de iPP. En cuanto a las temperaturas de degradación, particularmente las de inicio se incrementan de manera mas marcada en iPP con elevados pesos moleculares.

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo a la presente investigación a través del Proyecto CIQA F706-17.

## Referencias

1. S. Ijima *Nature* **1991**, 354, 56
2. P. M. Ajayan; J. C. Charlier; G. Rinzler *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1999**, 96, 14199
3. M. V. Dávila-Rodríguez. *BSc Thesis*, Instituto Tecnológico de Saltillo, México, **2005**
4. L. Valentini; J. Biagiotti; J. M. Kenny; S. Santucci *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 87, 708
5. C. A. Avila-Orta; M. V. Dávila-Rodríguez; Y. A. Aguirre-Figueroa in *IV Reunión de Nanociencias y Nanotecnología*, San Luis Potosí, México, **2005**
6. T. Kashiwagi *Polymer* **2004**, 45, 4227